

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128913

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl. C08L 77/06
C08J 5/00
C08K 3/22
C08K 7/02
C08L 25/18
C08L 71/10

(21)Application number : 2001-329586

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 26.10.2001

(72)Inventor : SAWADA MASAHIRO
OGO YOSHIMASA
MIZUTANI MANABU

(54) FLAME-RETARDANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polyamide resin composition having excellent heat-resistance, low hygroscopicity, flame-retardance and tracking resistance and, accordingly, suitable especially as a molding material for electric parts and electronic parts.

SOLUTION: The flame-retardant polyamide resin composition contains (A) a polyamide resin, (B) a bromine-containing flame-retardant, (C) a zinc-containing compound oxide and (D) an antimony-containing compound. In the repeating units constituting the polyamide resin A, the repeating unit derived from diamine is a unit derived from a 6-12C aliphatic diamine and the repeating unit derived from dicarboxylic acid is composed of 40-100 mol% repeating unit derived from terephthalic acid and 0-60 mol% repeating units derived from the other dicarboxylic acids based on the total molar number of the repeating units derived from all dicarboxylic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128913

(P2003-128913A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 8 L 77/06		C 0 8 L 77/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F G	C 0 8 J 5/00	C F G 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
7/02		7/02	
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-329586(P2001-329586)

(22) 出願日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 沢田 雅博

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 小合 佳正

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 水谷 学

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物、およびその成形品

(57) 【要約】

【解決手段】 成分(A)としてポリアミド樹脂、成分(B)として臭素含有難燃剤、成分(C)として亜鉛含有複合酸化物、成分(D)としてアンチモン含有化合物を含んでなる難燃性ポリアミド樹脂組成物であって、前記成分(A)のポリアミド樹脂を構成する繰り返し単位について、ジアミン由来繰り返し単位が、炭素数6~12の脂肪族ジアミン由来繰り返し単位であり、ジカルボン酸由来繰り返し単位が、全ジカルボン酸由来繰り返し単位の合計モル数を基準として、テレフタル酸由来の繰り返し単位が、40~100モル%、並びに、それ以外のジカルボン酸由来繰り返し単位が、0~60モル%であることを特徴とする、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【効果】 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、低吸水性、難燃性、及び耐トラッキング性に優れており、そのため、特に電気部品や電子部品の用途の成形品材料として好適に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成分 (A) として、ポリアミド樹脂、成分 (B) として、臭素含有難燃剤、成分 (C) として、亜鉛含有複合酸化物、成分 (D) として、アンチモン含有化合物を含んでなる難燃性ポリアミド樹脂組成物であって、

前記成分 (A) のポリアミド樹脂の分子を構成する繰返し単位について、

ジアミン由来繰返し単位が、

炭素数 6～12 の脂肪族ジアミン由来繰返し単位であり、

ジカルボン酸由来繰返し単位が、

全ジカルボン酸由来繰返し単位の合計モル数を基準として、

テレフタル酸由来の繰返し単位が、40～100モル%、

並びに、

テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来繰返し単位、

及び／又は、

炭素数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸由来繰返し単位が、

0～60モル%であることを特徴とする、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 成分 (A) として、ポリアミド樹脂、成分 (B) として、臭素含有難燃剤、成分 (C) として、亜鉛含有複合酸化物、成分 (D) として、アンチモン含有化合物に加え、さらに、成分 (E) として、繊維状充填材、及び／又は、成分 (F) として、脂肪族ポリアミドを含んでなる難燃性ポリアミド樹脂組成物であって、前記成分 (A) のポリアミド樹脂の分子を構成する繰返し単位について、ジアミン由来繰返し単位が、炭素数 6～12 の脂肪族ジアミン由来繰返し単位であり、

ジカルボン酸由来繰返し単位が、

全ジカルボン酸由来繰返し単位の合計モル数を基準として、

テレフタル酸由来の繰返し単位が、40～100モル%、

並びに、

テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来繰返し単位、

及び／又は、

炭素数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸由来繰返し単位が、

0～60モル%であることを特徴とする、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】 成分 (A)～成分 (D) の組成比が、成分 (A)～成分 (D) の合計重量を基準として、成分 (A) のアミド樹脂が、20～80重量%、

成分 (B) の臭素含有難燃剤が、10～40重量%、

成分 (C) の亜鉛含有複合酸化物が、4～10重量%、

成分 (D) のアンチモン含有化合物が、0.5～3重量%、かつ、成分 (A)～成分 (D) の合計が100重量%となるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】 成分 (A)～成分 (D) 並びに成分

(E) 及び／又は成分 (F) の組成比が、成分 (A)～成分 (D) 並びに成分 (E) 及び／又は成分 (F) の合計重量を基準として、

成分 (A) のアミド樹脂が、20～80重量%、

成分 (B) の臭素含有難燃剤が、10～40重量%、

成分 (C) の亜鉛含有複合酸化物が、4～10重量%、

成分 (D) のアンチモン含有化合物が、0.5～3重量%、

成分 (E) の繊維状充填材が、0.01～60重量%、

成分 (F) の脂肪族ポリアミドが、0.01～10重量%、かつ、成分 (A)～成分 (D) 並びに成分 (E) 及び／又は成分 (F) の合計が100重量%となるものであることを特徴とする、請求項 2 に記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】 ASTM D648 に準拠して、荷重たわみ温度 (荷重 1.82MPa) を評価したときに、荷重たわみ温度が 270℃～330℃の性能を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】 UL 94 に準拠して、垂直燃焼 (厚さ 1/32 インチ試験片) を評価したときに、難燃性が V-0 の性能を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】 UL 746A に準拠して、比較トラッキング指数に関する評価をしたときに、比較トラッキング指数 (CTI) の動作レベル範囲 (PLC) が 0 の性能を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 7 の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品を含んで構成される電気部品。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 7 の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品を含んで構成される電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物及びその成形品に関する。本発明は、より詳細には、特に、電気用部品や電子用部品の用途の成形品材料に好適な、耐熱性、低吸水性、難燃性、および耐トラッキング性に優れるポリアミド樹脂組成

物、及び、その成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリアミドとしては6ナイロン、66ナイロンなどが広く知られている。これらの脂肪族ポリアミドは優れた成形性を有するため、自動車部品、電気・電子部品、機械部品などに広く用いられている。一般に、高耐熱ポリアミド樹脂の開発が盛んであり、6ナイロンなどを含む高耐熱樹脂組成物などが実用化されているが、これらは、耐熱変形温度が充分とはいえなかった。また、一方で、高耐熱ポリアミドとしてナイロン46が知られているが、その耐熱変形温度は、従来のポリアミドより高いものの、吸水率が高いという問題があった。

【0003】このような状況下、本出願人は、特許2904859号において、(a)ジカルボン酸成分単位が、テレフタル酸成分単位52～58モル%および脂肪族ジカルボン酸成分単位48～42モル%からなり、

(b)ジアミン成分単位が、脂肪族アルキレンジアミン成分単位および／または脂環族アルキレンジアミン成分単位からなり、かつ、濃硫酸中25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～3.0dl/gの範囲にある芳香族ポリアミドと、繊維状充填剤とを含有するポリアミド樹脂組成物を提案している。該ポリアミド樹脂組成物は耐熱性、耐水性、機械的強度、耐衝撃性等に比較的優れているため、自動車部品、電気・電子部品等の成形材料に広く使用されている。

【0004】ところで、電流遮断器やコンタクトなどの高電圧に対する耐久性を必要とする電気部品は、人の注意が行き届かない状態で使用する電気装置であり、また負荷が連続してかかる部品であるため、安全性に対して十分考慮する必要がある。

【0005】このような安全性に対する基準として、例えば、次のようなものが挙げられる。すなわち、UL94に準拠する垂直燃焼試験において難燃性がV-0であり、UL746Aに準拠する比較トラッキング指数に関する試験において、比較トラッキング指数(CTI)が600V以上、すなわち動作レベル範囲(PLC)が0であることが要求されている。

【0006】このような条件を満たすポリアミド組成物についての検討は、これまでなされてきているが、必ずしも、十分な耐熱性を有し、かつ、上記条件を満たすポリアミド組成物が提供されてきたわけではなかった。例えば、特開平5-9379号及び特開平11-172101号では、上記難燃性試験による難燃性がV-0であるポリアミド樹脂組成物が提案されているが、CTIについては、何れも、600V未満、すなわち、PLCが1又は2であった。

【0007】また、国際公開公報WO98/14510号では、アンチモン酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛、および臭素系難燃剤からなる着色安定性に優れる難燃性ポリア

ミド樹脂が記載されており、上記難燃性試験でV-0を達成し、および滞留安定性に優れることについて記載されているが、本発明者が試験した結果、CTI値が低いため高電圧部品に使用する場合、用途が限定される可能性がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであって、特に電気用部品や電子用部品の用途の成形品材料に好適な、耐熱性、低吸水性、難燃性および耐トラッキング性に優れるポリアミド樹脂組成物、およびその成形品を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を克服するために、難燃性ポリアミド樹脂組成物を構成する成分について更に詳しく検討した結果、特に電気用部品や電子用部品の用途の成形品材料に好適な、耐熱性、低吸水性、難燃性および耐トラッキング性に優れる本出願に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する発明を完成するに至った。本発明は、以下の[1]～[10]に記載した事項により特定される。

【0010】[1] 成分(A)として、ポリアミド樹脂、成分(B)として、臭素含有難燃剤、成分(C)として、亜鉛含有複合酸化物、成分(D)として、アンチモン含有化合物、を含んでなる難燃性ポリアミド樹脂組成物であって、前記成分(A)のポリアミド樹脂の分子を構成する繰り返し単位について、ジアミン由来繰り返し単位が、炭素数6～12の脂肪族ジアミン由来繰り返し単位であり、ジカルボン酸由来繰り返し単位が、全ジカルボン酸由来繰り返し単位の合計モル数を基準として、テレフタル酸由来の繰り返し単位が、40～100モル%、並びに、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来繰り返し単位、及び／又は、炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸由来繰り返し単位が、0～60モル%であることを特徴とする、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0011】[2] 成分(A)として、ポリアミド樹脂、成分(B)として、臭素含有難燃剤、成分(C)として、亜鉛含有複合酸化物、成分(D)として、アンチモン含有化合物に加え、さらに、成分(E)として、繊維状充填材、及び／又は、成分(F)として、脂肪族ポリアミドを含んでなる難燃性ポリアミド樹脂組成物であって、前記成分(A)のポリアミド樹脂の分子を構成する繰り返し単位について、ジアミン由来繰り返し単位が、炭素数6～12の脂肪族ジアミン由来繰り返し単位であり、ジカルボン酸由来繰り返し単位が、全ジカルボン酸由来繰り返し単位の合計モル数を基準として、テレフタル酸由来の繰り返し単位が、40～100モル%、並びに、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来繰り返し単位、及び／又は、炭素数4～20の脂肪族ジカ

ルボン酸由来繰り返し単位が、0～60モル%であることを特徴とする、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0012】[3] 成分(A)～成分(D)の組成比が、成分(A)～成分(D)の合計重量を基準として、成分(A)のアミド樹脂が、20～80重量%、成分(B)の臭素含有難燃剤が、10～40重量%、成分(C)の亜鉛含有複合酸化物が、4～10重量%、成分(D)のアンチモン含有化合物が、0.5～3重量%、かつ、成分(A)～成分(D)の合計が100重量%となるものであることを特徴とする、請求項1に記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0013】[4] 成分(A)～成分(D)並びに成分(E)及び/又は成分(F)の組成比が、成分(A)～成分(D)並びに成分(E)及び/又は成分(F)の合計重量を基準として、成分(A)のアミド樹脂が、20～80重量%、成分(B)の臭素含有難燃剤が、10～40重量%、成分(C)の亜鉛含有複合酸化物が、4～10重量%、成分(D)のアンチモン含有化合物が、0.5～3重量%、成分(E)の繊維状充填材が、0.01～60重量%、成分(F)の脂肪族ポリアミドが、0.01～10重量%、かつ、成分(A)～成分(D)並びに成分(E)及び/又は成分(F)の合計が100重量%となるものであることを特徴とする、[2]に記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0014】[5] ASTM D648に準拠して、荷重たわみ温度(荷重1.82MPa)を評価したときに、荷重たわみ温度が270℃～330℃の性能を有することを特徴とする、[1]乃至[4]の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0015】[6] UL 94に準拠して、垂直燃焼(厚さ1/32インチ試験片)を評価したときに、難燃性がV-0の性能を有することを特徴とする、[1]乃至[5]の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0016】[7] UL 746Aに準拠して、比較トラッキング指数に関する評価をしたときに、比較トラッキング指数(CTI)の動作レベル範囲(PLC)が0の性能を有することを特徴とする、[1]乃至[9]の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【0017】[8] [1]乃至[7]の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品。

【0018】[9] [1]乃至[7]の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品を含んで構成される電気部品。

【0019】[10] [1]乃至[7]の何れかに記載した難燃性ポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品を含んで構成される電子部品。

【0020】

【発明の実施の態様】以下、本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂、臭素含有難

燃剤、繊維状充填材、亜鉛含有複合酸化物、アンチモン含有化合物、脂肪族ポリアミドについて具体的に説明し、さらにその成形品、および電気・電子部品について具体的に説明する。

【0021】[ポリアミド樹脂]本発明で使用するポリアミド樹脂の分子を構成する繰り返し単位は、ジアミン由来繰り返し単位とジカルボン由来繰り返し単位を含んで構成される。

【0022】[ポリアミド樹脂のジアミン由来繰り返し単位]本発明で使用するポリアミド樹脂(成分(A))のジアミン由来繰り返し単位は、炭素数6～12の脂肪族ジアミン由来繰り返し単位であることを特徴とする。

【0023】[ポリアミド樹脂のジカルボン酸由来繰り返し単位]本発明で使用するポリアミド樹脂(成分(A))のジカルボン酸由来繰り返し単位は、全ジカルボン酸由来繰り返し単位の合計モル数を基準として、テレフタル酸由来の繰り返し単位が、40～100モル%、炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸由来繰り返し単位が、0～60モル%であることを特徴とする。

【0024】[ポリアミド樹脂の製造で使用するジアミン]本発明で使用するポリアミド樹脂のジアミン由来繰り返し単位は、以下のようなジアミン成分由来のものである。すなわち、本発明で使用するポリアミド樹脂の製造で使用するジアミン成分は、炭素数6～12からなる脂肪族ジアミンを含んでなる。直鎖状の脂肪族ジアミンの具体例としては、例えば、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、および1,12-ジアミノドデカンを挙げることができる。これらの中では、1,6-ジアミノヘキサンが特に好ましい。また、本発明のジアミン成分は、メチレン基、エチレン基等の側鎖を有していてもよく、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1,7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1,8-ジアミノオクタン、2-メチル-1,9-ジアミノノナン、2-メチル-1,10-ジアミノデカン、2-メチル-1,11-ジアミノウンデカン等が挙げられる。これらの中では、2-メチル-1,5-ジアミノペンタンが特に好ましい。上記ジアミン成分は、直鎖脂肪族ジアミン成分と側鎖アルキル基を有する脂肪族ジアミン成分の各々を単独で使用してもよく、これらのジアミンを任意の割合で混合して使用することができる。

【0025】[ポリアミド樹脂の製造で使用するジカルボン酸]本発明で使用するポリアミド樹脂のジカルボン酸由来繰り返し単位は、以下のようなジカルボン酸成分由来のものである。すなわち、本発明で使用するポリアミド樹脂の製造で使用するジカルボン酸成分は、ジカルボン酸成分を100モル%とした場合、テレフタル酸成分単位40～100モル%からなることを特徴として

いる。テレフタル酸と共に使用できる、他のジカルボン酸成分として、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、及び／又は、炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位としては、たとえばイソフタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、およびこれらの組み合わせなどが挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸成分単位は、その炭素数を特に制限するものではないが、好ましくは 4～20、さらに好ましくは 6～12 の脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、たとえば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸およびドデカンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、アジピン酸が特に好ましい。

【0026】〔テレフタル酸の比率〕本発明においては、ジカルボン酸成分を構成するジカルボン酸の全量を 100 モル% とするとき、テレフタル酸は 40～100 モル% の量で含有され、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位から誘導される構成単位は 0～60 モル%、および／または炭素原子数 4～20、好ましくは 4～12 の脂肪族ジカルボン酸成分単位から誘導される構成単位が 0～60 モル% の量で含有することが好ましい。また、本発明においては、上記のようなジカルボン酸と共に、少量、たとえば 10 モル% 以下程度の多価カルボン酸が含まれていてもよい。このような多価カルボン酸として具体的には、トリメリット酸およびピロメリット酸等のような三塩基酸および多塩基酸を挙げることができる。

【0027】〔ポリアミド樹脂の製造〕本発明において使用するポリアミド樹脂を製造するためには、上記のようなジアミン成分とジカルボン酸成分とを加えて、触媒の存在下に加熱することにより製造することができる。また、この反応において、ジアミン成分の全モル数が、ジカルボン酸成分の全モル数より多く配合されることが好ましく、特に好ましくは全ジカルボン酸成分を 100 モルとした時、全ジアミン成分が 100～120 モルである。この反応は、通常は不活性ガス雰囲気下で行なわれ、一般には反応容器内を窒素ガスなどの不活性ガスで置換する。また、ポリアミドの重縮合反応を制御するために、水を予め封入しておくことが望ましく、水に可溶な有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類が含有されていてもよい。

【0028】〔触媒〕本発明で使用するポリアミド樹脂(A)を製造する際に用いられる触媒としては、リン酸、その塩およびリン酸エステル化合物；亜リン酸、その塩およびエステル化合物；並びに、次亜リン酸、その塩およびエステル化合物を使用することができる。これらの中でも、リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、

次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム等が好ましい。これらのリン酸化合物は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。このようなリン系化合物は、上記のようなジカルボン酸 100 モルに対して、通常は 0.01～5 モル、好ましくは 0.05～2 モルの割合で用いられる。

【0029】〔末端封止剤〕本発明で使用するポリアミド樹脂を製造するためには、末端封止剤を使用することが好ましい。この末端封止剤としては、安息香酸、安息香酸のアルカリ金属塩、酢酸等を使用することができる。このような末端封止剤は、ジカルボン酸 100 モルに対して、通常は 0.1～5 モル、好ましくは 0.5～2 モルの範囲内の量で使用される。この末端封止剤の使用量を調整することにより、得られる重縮合物の極限粘度 $[\eta]$ を制御することができる。

【0030】〔反応条件〕このような重縮合物を調製する際の反応条件は、具体的には、反応温度は通常 200～290℃、好ましくは 220～280℃、反応時間は通常 0.5～5 時間、好ましくは 1～3 時間である。さらにこの反応は常圧から加圧のいずれの条件で行うことができるが、加圧条件で反応を行うことが好ましく、反応圧は、通常 2～5 MPa、好ましくは 2.5～4 MPa の範囲内に設定される。

【0031】〔ポリアミド低次縮合物の極限粘度 $[\eta]$ 〕このようにして重縮合反応を行うことにより、25℃の 96.5% 硫酸中でウペローデ型粘度計を用いて測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常は 0.05～0.6 dl/g、好ましくは 0.08～0.3 dl/g の範囲内にある低次縮合物を得ることができる。こうして水性媒体中に生成したポリアミド低次縮合物は、反応液と分離される。このポリアミド低次縮合物と反応液との分離には、例えば濾過、遠心分離等の方法を採用することもできるが、生成した半芳香族ポリアミド低次縮合物を含有する反応液を、ノズルを介して大気中にフラッシュすることにより、固液分離する方法が効率的である。

【0032】〔後重合〕本発明で使用するポリアミド樹脂の製造方法の好ましい態様においては、上記のようにして得られたポリアミド低次縮合物について、さらに後重合を行なう。この後重合は、上記ポリアミド低次縮合物を乾燥した後に加熱して、熔融状態にし、この熔融物に剪断応力を付与しながら行なうことが好ましい。この反応に際しては、乾燥ポリアミド低次縮合物が少なくとも熔融する温度に加熱する。一般には、乾燥ポリアミド低次縮合物の融点以上の温度、好ましくはこの融点よりも 10～60℃ 高い温度に加熱される。剪断応力は、例えばベント付き二軸押出機、ニーダー等を用いることにより熔融物に付与することができる。こうして熔融物に剪断応力を付与することにより、熔融状態にある乾燥ポリアミド低次縮合物が相互に重縮合すると共に、縮合物の重縮合反応も進行するものと考えられる。

【0033】〔固相重合〕本発明で使用するポリアミド樹脂の製造方法の他の好ましい態様においては、上記のようにして得られたポリアミド低次縮合物について、さらに固相重合を行なう。すなわち、上記のようにして得られたポリアミド低次縮合物を、公知・公用の方法により、固相重合させて、上記方法にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～2.0 dl/gの範囲のポリアミドを調製することができる。

【0034】〔熔融重合〕本発明で使用するポリアミド樹脂の製造方法の他の好ましい態様においては、上記のようにして得られたポリアミド低次縮合物について、固相重合を行なったのち、さらに熔融重合を行なう。すなわち、上記のようにして得られたポリアミド低次縮合物を、公知・公用の方法により、固相重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.5 dl/gの範囲のポリアミド前駆体を調製し、さらにこの前駆体を熔融重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～3.0 dl/gの範囲にすることができる。極限粘度が、この範囲にある場合、流動性に優れ、高靱性に優れるポリアミド樹脂を得ることができる。

【0035】〔DSC〕本発明で使用するポリアミド樹脂は、結晶性であるため融点を有し、上記製造法にて得られたポリアミド樹脂について、DSCを用いて10℃/分で昇温した時に融解に基づく吸熱ピークを融点とした場合、融点が好ましくは270～340℃、特に好ましくは280℃～320℃の範囲にあることにより、優れた耐熱性を有することができる。

【0036】〔成形〕本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、使用するポリアミドの融点以上、分解温度未満に加熱して、通常の成形装置を使用して所望の形状に成形することができる。特に射出成形によって、電気・電子部品を効率よく成形することができる。

【0037】〔ポリアミド樹脂組成物の組成比（4成分系）〕本発明に係るポリアミド樹脂組成物が、成分（A）としてポリアミド樹脂、成分（B）として臭素含有難燃剤、成分（C）として亜鉛含有複合酸化物、成分（D）としてアンチモン含有化合物を含んでなる少なくとも4成分を含んでなる系（4成分系）では、成分（A）～成分（D）の組成比は、成分（A）～成分（D）の合計重量を基準として、成分（A）のアミド樹脂が20～80重量%、成分（B）の臭素含有難燃剤が10～40重量%、成分（C）の亜鉛含有複合酸化物が4～10重量%であって、かつ、成分（A）～成分（D）の合計が100重量%となるものであることを特徴とする。

【0038】〔ポリアミド樹脂組成物の組成比（5成分系・6成分系）〕本発明に係るポリアミド樹脂組成物が、成分（A）としてポリアミド樹脂、成分（B）として臭素含有難燃剤、成分（C）として亜鉛含有複合酸化物、成分（D）としてアンチモン含有化合物に加え、さ

らに、成分（E）として繊維状充填材、及び／又は、成分（F）として脂肪族ポリアミドを含んでなる少なくとも5成分又は6成分を含んでなる系（5成分系・6成分系）では、成分（A）～成分（D）並びに成分（E）及び／又は成分（F）の組成比は、成分（A）～成分（D）並びに成分（E）及び／又は成分（F）の合計重量を基準として、成分（A）のアミド樹脂が20～80重量%、成分（B）の臭素含有難燃剤が10～40重量%、成分（C）の亜鉛含有複合酸化物が4～10重量%、成分（D）のアンチモン含有化合物が0.5～3重量%、成分（E）の繊維状充填材が0.01～60重量%、成分（F）の脂肪族ポリアミドが0.01～10重量%、かつ、成分（A）～成分（D）並びに成分（E）及び／又は成分（F）の合計が100重量%となるものであることを特徴とする。

（D）並びに成分（E）及び／又は成分（F）の合計重量を基準として、成分（A）のアミド樹脂が20～80重量%、成分（B）の臭素含有難燃剤が10～40重量%、成分（C）の亜鉛含有複合酸化物が4～10重量%、成分（D）のアンチモン含有化合物が0.5～3重量%、成分（E）の繊維状充填材が0.01～60重量%、成分（F）の脂肪族ポリアミドが0.01～10重量%、かつ、成分（A）～成分（D）並びに成分（E）及び／又は成分（F）の合計が100重量%となるものであることを特徴とする。

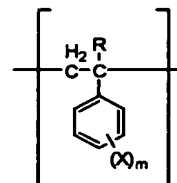
【0039】〔ポリアミド樹脂組成物中のポリアミド（成分（A））の組成比〕4成分系においても、6成分系においても、ポリアミド樹脂組成物中のポリアミドの組成比は、20～80重量%が好ましく、25～50重量%が特に好ましい。上記ポリアミド樹脂含有量が20重量%未満の場合、ポリアミド樹脂のもつ、耐熱性、高靱性が効果を発現せず、また80重量%超の場合、難燃性、剛性に乏しくなる。

【0040】〔臭素含有難燃剤（成分（B））〕本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、臭素含有難燃剤を含むことを特徴としており、臭素化ポリスチレン、臭素化フェノール、臭素化ポリカーボネートの縮合物などを単独もしくは組み合わせて使用することができる。これらの難燃剤のうち、特に、①臭素化ポリスチレン、及び／又は、②臭素化フェノールの縮合物が好ましい。以下に臭素化ポリスチレン及び臭素化フェノールの縮合物について説明する。

【0041】〔臭素化ポリスチレン〕本発明で使用される臭素化ポリスチレンとしては、一般式（1）で表される重合体が用いられる。

【0042】

〔化1〕



(1)

一般式（1）中、Rは、H又はCH₃であり、Xは、Brであり、mは、1～5の数であり、そしてnは、下限が2、好ましくは4、より好ましくは8、より好ましくは10、上限が10、好ましくは50、より好ましくは100、より好ましくは200、より好ましくは400、より好ましくは800、またはそれ以上上の数である。一般式（1）で表される臭素化ポリスチレンとして

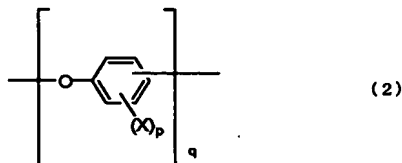
は、ポリ臭素化スチレンが特に好ましく、ポリ臭素化スチレンとしては、臭素化スチレンまたは臭素化 α -メチルスチレンを重合することによって製造したものであってもよく、ポリスチレンまたはポリ α -メチルスチレンを臭素化することにより製造したものであってもよく、またこれらの両方を包含しても良い。このようなポリ臭素化スチレンとしては、具体的には例えば、ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、ポリペンタブロモスチレン、ポリトリブロモ α -メチルスチレン、ジブロモポチスチレン、トリブロモポリスチレン、トリペンタポリスチレン、トリブロモ α -メチルポリスチレンなどが挙げられる。

【0043】〔臭素化フェノールの縮合物〕本発明で用いるハロゲン化フェノールの縮合物は、下記一般式

(2) で表される。

【0044】

【化2】



一般式(2)中、XはBrであり、pは、1~4の数であり、qは、下限が1、好ましくは2、より好ましくは5、上限が10、好ましくは20、より好ましくは40、より好ましくは60、より好ましくは80、より好ましくは100の数である。一般式(2)で表される臭素化フェノールの縮合物としては、具体的には、ポリジブロモ-p-フェニレンオキシド、ポリトリブロモ-p-フェニレンオキシド、ポリブロモ-p-フェニレンオキシド、ポリジブロモ-o-フェニレンオキシド等を挙げられる。これらの臭素含有難燃剤である臭素化ポリスチレン、および臭素化フェノールの中では、ポリジブロモスチレン、ジブロモポリスチレン、ポリトリブロモスチレン、トリブロモポリスチレンが、組成物の成形加工時の熱安定性に優れ、難燃効果にも優れているので最も好ましい。

【0045】〔臭素含有難燃剤(成分(B))の含有量〕本発明で用いられる臭素含有難燃剤(成分(B))は、臭素含有量が40~70重量%であることが好ましく、特に好ましくは50~70重量%である。本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物に、上記臭素含有難燃剤は10~40重量%含まれることが好ましく、特に10~30重量%含まれることが好ましい。上記臭素含有難燃剤含有量が10重量%より少ない場合、難燃剤の効果を発現せず、また40重量%より多い場合、当該難燃性ポリアミド樹脂組成物の耐トラッキング性が低くなる。

【0046】〔繊維状充填材(成分(E))〕本発明で用いられる繊維状充填材(成分(E))は、無機質充填

材としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、金属被覆ガラス繊維、セラミックス繊維、ウォラストナイト、金属炭化物繊維、金属硬化物繊維、アスベスト繊維およびホウ素繊維などが挙げられる。また、有機質充填材としては、アラミド繊維、炭素繊維等が挙げられる。このような繊維状充填材としては、特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用する事により、組成物の成形性が向上すると共に、熱可塑性樹脂組成物から形成される成形体の引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度等の耐熱特性が向上する。上記のような繊維状充填材の平均長さは、通常は、0.01~20mm、好ましくは0.1~6mmの範囲にあり、アスペクト比が通常は5~2000、好ましくは15~600の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にある繊維状充填材を使用することが好ましい。本発明における繊維状充填材を、シランカップリング剤、あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。例えば、ビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどの化合物で表面処理されている事が好ましい。また、本発明における繊維状充填材は、集束剤が塗布されていても良く、エポキシ系、ウレタン系、ウレタン/マレイン酸変性系、ウレタン/アミン変性系の化合物が好ましく使用される。上記表面処理剤は上記集束剤と併用しても良く、併用する事により本発明の組成物中の繊維状充填材と、組成物中の他の成分との結合性が向上し、外観および強度特性が向上する。本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物に、上記繊維状充填材は0~60重量%含まれることが好ましく、特に10~50重量%含まれることが好ましい。上記繊維状充填材含有量が60重量%より多い場合、当該難燃性ポリアミド樹脂組成物の成形品表面の外観が損なわれる。

【0047】〔亜鉛含有複合酸化物(成分(C))〕本発明で用いられる亜鉛含有酸化物(成分(C))の具体例としては、例えば、 $2ZnO \cdot 3B_2O_3$ 、 $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ 、 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 、で表わされるホウ酸亜鉛類や、 $ZnSnO_3$ 、 $ZnSn(OH)_6$ 、で表わされる錫酸亜鉛類や、モリブデン酸カルシウム亜鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、高能率モリブデン酸亜鉛と珪酸マグネシウムの化合物、リン酸亜鉛などが挙げられる。

【0048】〔アンチモン含有化合物(成分(D))〕本発明で用いられるアンチモン含有化合物(成分(D))としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダなどが挙げられる。本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物に、上記亜鉛含有複合酸化物は4~10重量%含まれることが好ましい。また上記アンチモン含有化合物は0.5~3重量%、好ましくは0.5~2重量%、特に好ましくは

0.5～1重量%含まれることが好ましい。上記亜鉛含有複合酸化物、およびアンチモン含有化合物含有量が、4重量%、および0.5重量%より少ない場合、難燃性の効果を発現せず、また10重量%、および1重量%より多い場合、当該難燃性ポリアミド樹脂組成物の耐トラッキング性が乏しくなる。

【0049】[脂肪族ポリアミド] 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物には、脂肪族ポリアミドが含まれていてもよく、その具体例としては、例えば、PA6、PA66、PA11、PA12、PA610、PA612、PA46などが挙げられる。本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物に、上記脂肪族ポリアミドは0～10重量%含まれることが好ましく、この範囲で含まれている場合、当該ポリアミド樹脂組成物の強度特性、特に耐衝撃性が向上する。上記脂肪族ポリアミド含有量が10重量%より多い場合、当該難燃性ポリアミド樹脂組成物の耐熱性が損なわれる。

【0050】[その他の成分] 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、上記以外の耐熱安定剤、耐候安定剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、離型剤、顔料、染料、無機および/または有機充填材、核剤、カーボンブラック、タルク、マイカ、クレーなどの無機化合物などの配合剤を含有してもよい。さらに本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合体を含有しても良く、このような他の重合体の例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリオレフィンエラストマーなどの

ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0051】[成形品、および電気・電子部品] 本発明に係る難燃性ポリアミド組成物は、上述した各成分を、種々公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒あるいは粉砕する方法を用いることで調製することができる。具体的には、上記ポリアミド樹脂を熔融状態、例えば、280～360℃に加熱・維持しながら、上記繊維状充填剤、粉末状充填剤、各種添加剤を配合して混練するなどの方法により調製することができる。この際、押出し機、ニーダー等の通常の混練装置を用いることができる。例えば、上記のようにして調製された本発明のポリアミド樹脂組成物は、粉末、ペレット状その他の形状にして、圧縮成形法、射出成形法、押出し成形法などを利用することにより、電気・電子部品、自動車部

品などの各種成形品にすることができる。成形品、特に電気・電子部品として制限はないが、例としてブレーカー、コンタクト、各種コネクタなどが挙げられる。

【0052】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の、以下の方法に従って測定した。

【0053】① 重たわみ温度：ASTM D648に準拠して測定し、1.82 MPaの曲げ応力を加え、2℃/分で昇温し、荷重によるたわみが0.254 mmに達したときの温度を測定した。

【0054】② 吸水率：ASTM D570に準拠して測定し、厚さ2 mmの試験片を、23℃、および100℃の水中に24 h浸漬し、以下の式により吸水率を求めた。

$$M = (M2 - M1) / M1 \times 100$$

M：吸水率（重量%）

M1：試験片の絶乾重量（g）

M2：吸水後の試験片重量（g）

③ 難燃性試験：UL 94に準拠して測定し、厚さ1/32インチの試験片について難燃性を評価した。

【0055】④ 比較トラッキング指数（CTI）：UL 746Aに準拠して測定し、厚さ2 mmの試験片について、23℃、50%RH条件下、0.1%のNH₄Cl水溶液を用いて、電極間4 mmにてCTIを測定した。CTIの動作レベル範囲（PLC）が600V以上の場合0、400V以上600V未満の場合1とした。

【0056】⑤ 引張試験：ASTM D638に準拠して測定し、引張強度、および引張伸び測定した。

【0057】⑥ 曲げ試験：ASTM D790に準拠して測定し、曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。

【0058】⑦ IZOD衝撃強度（ノッチ付き）：ASTM D256に準拠して測定した。

[実施例1～3] [比較例1～3]

成分（A）～成分（F）成分として下記の各成分を表に示す量で用い、さらに成分（A）～成分（F）成分の合計100重量部に対して、燃焼時のドリップ防止剤としてマレイン化SEBS（旭化成（株）製、タフテックM1913）を2重量部、ハロゲンキャッチャーとしてハイドロタルサイト（協和化学（株）製、KW-2200）0.6重量部をそれぞれ添加して混合し、温度310℃に設定した二軸ベント付き押出機に装入し、熔融混練してペレット化し、ペレット状の難燃性ポリアミド樹脂組成物を得た。

[成分（A）～ポリアミド樹脂]

[実施例1～2] [比較例1～2]

ポリアミド樹脂

種類：PA6T/66=55/45（モル比）

組成：ジアミン成分…1，6-ジアミノヘキサン50モ
ル％、

ジカルボン酸成分…テレフタル酸27.5モル％、アジ
ピン酸22.5モル％

極限粘度 $[\eta]$ …1.0 dl/g

融点(DSC法)…310℃

〔実施例3〕

ポリアミド樹脂

種類：PA6T/i6T=50/50(モル比)

組成：ジアミン成分…1，6-ジアミノヘキサン25モ
ル％、2-メチル-1，5-ジアミノペンタ

ン25モル％、

ジカルボン酸成分…テレフタル酸50モル％

極限粘度 $[\eta]$ …1.0 dl/g

融点(DSC法)…305℃

〔比較例3〕

ポリアミド樹脂

種類：PA66

組成：ジアミン成分…1，6-ジアミノヘキサン50モ
ル％、ジカルボン酸成分…アジピン酸50モル％

表 実施例1～3・比較例1～3

極限粘度 $[\eta]$ …1.2 dl/g

融点(DSC法)…260℃

〔成分(B)～臭素含有難燃剤〕

臭素化ポリスチレン(マナック(株)製、ブラセフティ
1200Z)

〔成分(C)～亜鉛含有複合酸化物〕

ホウ酸亜鉛(ボラックス製、Fire Brake 50
0)

〔成分(D)～アンチモン含有化合物〕

アンチモン酸ナトリウム(日本精鉱(株)製、SA-
A)

〔成分(F)～脂肪族ポリアミド〕

PA12(宇部興産(株)製、UBEナイロン12)

〔成分(E)～繊維状充填剤〕

ガラス繊維(日本電気硝子(株)製、ESC03-61
5)

次いで、得られた難燃性ポリアミド樹脂組成物について
性状を評価した。結果を表に示す。

【0059】

【表1】

	成分(A)	ポリアミドの種類	—	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ポ リ ア ミ ド 樹 脂 組 成 物	ポリアミド 樹脂	ジアミン成分	HMDA ¹⁾	モル%	50	50	25	50	50
			MPDA ²⁾	モル%	0	0	25	0	0
		ジカルボン酸成分	テレフタル酸	モル%	27.5	27.5	50	27.5	27.5
			アジピン酸	モル%	22.5	22.5	0	22.5	22.5
		組成物への配合量		重量%	34	32	32	34	35
	成分(B)臭素含有難燃剤		臭素化ポリスチレン	重量%	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
性 能 評 価 結 果	成分(C)亜鉛含有複合酸化物		ホウ酸亜鉛	重量%	5.2	4.7	4.7	1	5
	成分(D)アンチモン化合物		アンチモン酸Na	重量%	0.8	0.8	0.8	5	0
	成分(E)繊維状充填材		ガラス繊維	重量%	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5
	成分(F)脂肪族ポリアミド		PA12	重量%	0	2.5	2.5	0	0
	荷重たわみ温度		1.82MPa	℃	285	285	280	285	285
	吸水率		23℃	%	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
性 能 評 価 結 果	(水中24h、2mmt)		100℃	%	2.8	2.3	1.7	2.5	2.7
	難燃性試験		UL 94		V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
	CTI		UL 748A		0	0	0	1	0
	引張強度		ASTM D638	MPa	190	182	205	187	185
	引張伸び		ASTM D638	%	3	3	3	3	3
	曲げ強度		ASTM D790	MPa	283	280	330	275	280
性 能 評 価 結 果	曲げ弾性率		ASTM D790	MPa	14,200	13,700	13,500	14,000	13,800
	IZOD衝撃強度 (ノッチ付き)		ASTM D256	J/m	90	110	105	90	90

【凡例】 1)HMDA=1,6-ジアミノヘキサン、 2)MPDA=2-メチル-1,5-ジアミノヘプタン

【0060】

【発明の効果】本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成
物は、上記のような成分を上記のような特定の割合で含
有しているので、耐熱性、低吸水性、難燃性、および耐
トラッキング性に優れている。そのため、特に電気・電

子部品の成形品材料として好適に用いられる。また、こ
のような難燃性ポリアミド樹脂組成物により得られた成
形品は、難燃性、および耐トラッキング性に優れるため
高電圧下で使用される電気部品に好適に使用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C O 8 L 71/10

C O 8 L 71/10

F ターム (参考) 4F071 AA22 AA51 AA55 AB17 AB19
AB26 AB27 AE07 AF10 AF14
AF23 AF45 AF47 AF53 AH07
AH12 AH19 BA01
4J002 BC112 CH062 CL013 CL031
CL033 CL064 DA017 DB007
DE046 DE106 DE127 DE186
DE187 DH046 DJ006 DJ007
DJ027 DK007 DL008 DM007
FA048 FB044 FB077 FB094
FB097 FD014 GQ00